COLLEGE LIBRARY SEP 2 1922 Physics Lab

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgeber:
Professor Dr. **M. Born** und
Professor Dr. **P. Debye**

Schriftleiter:
Dr. **Erich Hückel** in Göttingen

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen zum Preise von jährlich 200 Mark, bei unmittelbarer Zustellung unter Kreuzband 280 Mark, im Ausland je nach dem Valutastande. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Petitzeile mit 5.— Mk., Beilagen nach Vereinbarung berechnet; bei Wiederholungen tritt Ermäßigung ein.

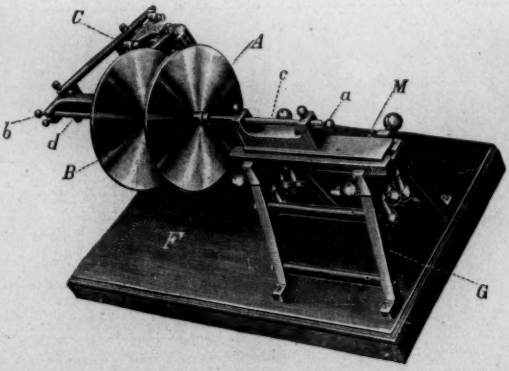
Alle Manuskriptsendungen und darauf bezügliche Zuschriften sind zu richten entweder an die Herausgeber: Professor Dr. M. Born, Göttingen, Planckstraße 21, und Professor Dr. P. Debye, Zürich, Physikgebäude, Gloriastr. 35 oder an die Schriftleitung: Dr. Erich Hückel, Göttingen, Bunsenstraße 9, Physikalisches Institut der Universität, alle Büchersendungen und Anzeigenaufträge an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 12. 15. Juni 1922. No. 616. **23. Jahrgang.**

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Luft-kondensator

nach

Kohlrausch.

Katalog 30 erschienen und ebenso wie Spezialliste No. 29 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Mit einer Beilage von Theodor Steinkopff, betreffend: Lertes, Die drahtlose Telegraphie und Telephonie.

Inhaltsverzeichnis:

(B. = Besprechungen; T. = Tagesereignisse.)

Seite

Aberration: Über die astronomische — in der Relativitätstheorie, v. A. Kopff. (Berichtigung.) 255
Bor: Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und —, v. J. Holtsmark 252
Goldhammer, A., Magnetische Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums 247
Holtsmark, J., Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und Bor 252
Kohle: Über die charakteristische Röntgenstrahlung von — und Bor, v. J. Holtsmark 252
Komplexverbindungen: Über chemische —, v. A. Magnus 241
Kopff, A., Über die astronomische Aberration in der Relativitätstheorie. (Berichtigung.) 255
Magnus, A., Über chemische Komplexverbindungen 241
Medium: Magnetische Permeabilität eines künstlichen magnetischen —, v. A. Goldhammer 247
Permeabilität: Magnetische — eines künstlichen magnetischen Mediums, v. A. Goldhammer 247
Raum, Zeit, Materie, v. H. Weyl. (B.) 250
Relativitätstheorie: Über die astronomische Aberration in der —, v. A. Kopff. (Berichtigung.) 255
Röntgenstrahlung: Über die charakteristische — von Kohle und Bor, v. J. Holtsmark 252

Seite

87. Versammlung (100-Jahr-Versammlung) der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig. (T.) 256
Weyl, H., Raum, Zeit, Materie. (B.) 256

Promovierter Physiker,

jüngere Kraft, bereits in selbständiger Stellung in Technik tätig, mit besten Zeugnissen und reichen Erfahrungen auf dem Hochvakuumgebiet, vertraut mit Röntgen- und F.T.-Technik und der Bearbeitung von Patenten **sucht** sich zu verändern. Angebote erbeten unter **L. R. 601** an den Verlag dieser Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstr. 2.

Neukonstruktionen

geodätischer und sonstiger wissenschaftlicher Instrumente und Apparate übernimmt unter vollster Wahrung des geistigen Eigentumsrechtes des Auftraggebers die

Konstruktions- und Versuchswerkstättenabteilung der INDUSTRIE-NEULAND Aktiengesellschaft

Dachauerstr. 13 MÜNCHEN Tel. 50784

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 12. 15. Juni 1922. Redaktionsschluß für No. 14 am 25. Juni 1922. 23. Jahrgang.

INHALT

Originalmitteilungen:

A. Magnus, Über chemische Komplexverbindungen. S. 241.

A. Goldhammer, Magnetische Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums. S. 247.

J. Holtsmark, Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und Bor. S. 252.

A. Kopff, Über die astronomische Aberration in der Relativitätstheorie. (Berichtigung.) S. 255.

Besprechungen:

H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. S. 256.

Tagesereignisse. S. 256.

Personalien. S. 256.

Gesuche. S. 256.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über chemische Komplexverbindungen.

Von A. Magnus.

In seiner grundlegenden Arbeit „Über Molekülbildung als Frage des Atombaus“ hat Kossel[1]) mit gutem Erfolge die Valenzkräfte, soweit es sich um heteropolare Bindungen handelt, auf rein elektrostatische, dem Coulombschen Gesetz gehorchende Anziehungskräfte zurückgeführt, so daß für das große Gebiet der anorganischen Chemie, wenn man von den wenigen homöopolaren Verbindungen absieht, gewisse Richtlinien gewonnen worden sind. Die organische Chemie hingegen mit ihren zweifellos meist homöopolaren Bindungen widersetzt sich vorläufig noch jeder eingehenderen Deutung.

Seit dem Erscheinen von Kossels Arbeit ist inzwischen eine Reihe von Jahren vergangen, in der die Kenntnis von dem Bau und der Größe der Atome einige Fortschritte gemacht hat, so daß ein weiterer Ausbau der Kosselschen Theorie angezeigt erscheint. Insbesondere ist man imstande, die relative Größe solcher Ionen, die sich nur durch die Kernladung, nicht aber ihre Elektronenzahl unterscheiden, wenigstens einigermaßen richtig anzugeben, während Kossel noch bei seinen Rechnungen die Ionengröße unberücksichtigt lassen mußte. Ferner ist man jetzt in der Lage, die Kräfte, die bei der Bindung von ganz neutralen Molekülen wie Wasser und Ammoniak auftreten, nicht nur zu deuten, sondern bis zu einem gewissen Grade auch rechnerisch zu verfolgen. So wird über die chemischen Komplexverbindungen wieder etwas neues Licht verbreitet, wie im folgenden gezeigt werden soll[2]).

[1]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) Eine ausführlichere Darstellung mit zahlreicheren chemischen Anwendungen soll demnächst in einer chemischen Fachzeitschrift veröffentlicht werden.

1. Halogenkomplexe.

In seinen rechnerischen Zusätzen ermittelt Kossel die Stabilität komplexer Ionen, indem er ihre Bildungsenergie aus den freien Atomionen berechnet und denjenigen Komplexen die größte Stabilität zuweist, bei deren Entstehung der höchste Energiebetrag frei wird. Bezeichnet man diesen mit U (negativer Wert des Potentials), den Abstand der Mittelpunkte der p angelagerten Halogenionen vom Mittelpunkte des $n$fach geladenen Zentralatoms mit r und die Elementarladung mit ε, so erhält man die in Tabelle I verzeichneten Zahlenwerte für m, wenn man

$$U = m\frac{\varepsilon^2}{r}$$

setzt, wobei für $p = 4, 6, 8$ die bevorzugte räumliche, für die übrigen Werte von p die flächenhafte Anordnung vorausgesetzt wird.

Tabelle I.

n	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$	$p=5$	$p=6$	$p=7$	$p=8$
1	1,00	**1,50**	1,27	0,32				
2		3,50	4,20	**4,32**	5,12			
3			7,20	**8,32**	8,12	8,00		
4				12,32	13,12	**14,00**	11,92	12,24
5					18,12	20,00	18,92	**20,24**
6						26,00	25,92	**28,24**

In Tabelle I sind die Maximalwerte jeder Horizontalreihe durch fetten Druck hervorgehoben. Sie stellen die theoretisch stabilsten Verbindungen dar und entfallen bezeichnenderweise stets auf geradzahlige Werte von p. Bis zu $n = 4$ ist die Tabelle in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung, da die der ausgezeichneten Koordinationszahl entsprechenden Halogenosalze tatsächlich am häufigsten gefunden werden. Daß daneben auch solche angetroffen werden, die zwar weniger stabile Komplexionen ergeben, immerhin aber aus dem neutralen Haloid unter Energiegewinn entstehen, ist nicht

verwunderlich. So bildet z. B. AgJ mit KJ nicht nur das stabilste Komplexsalz $[AgJ_2]K$, sondern auch $[AgJ_3]K_2$ und ähnlich liegen die Verhältnisse bei 2-, 3- und 4fach geladenen Zentralatomen. Die Existenz von Oktohalogenosalzen sollte für diese daher völlig ausgeschlossen sein. Soweit also derartige Verbindungen bekannt sind, müssen sie, wie es auch von seiten der Chemiker geschieht[1]), anders formuliert werden. 5- und höherwertige Metalle hingegen sollten befähigt sein, Oktohalogenkomplexe gerade als beständigste Verbindungen zu bilden. Vielleicht stellt $TaF_5 \cdot 3NaF$ einen derartigen Komplex dar. Daß solche Verbindungen aber entgegen den Aussagen der Tabelle I selten und auf Fluorosalze beschränkt sein dürften, kann im folgenden gezeigt werden.

2. Energetische Hinderung.

In der organischen Chemie ist häufig von sterischer Hinderung die Rede, wenn man die Tatsache deuten will, daß infolge ihrer großen Raumbeanspruchung gewisse ausgedehnte Radikale den Eintritt anderer in ihrer nächsten Umgebung verhindern. Es liegt nahe, ähnliche Gedanken auf komplexe Ionen anzuwenden; und doch würde dies den Kern der Frage nicht ganz treffen, sondern nur eine unbestimmte und deshalb unbefriedigende Antwort geben.

Wir wissen heute, daß in einem Kristall wie KCl die Atome in Gestalt von Ionen vorhanden sind, deren Anziehung den Zusammenhalt des Kristalls bedingt. Wir wissen ferner, daß die Annäherung dieser Ionen aneinander nur soweit möglich ist, bis eine mit einer hohen Potenz der Entfernung abnehmende Abstoßungskraft der Anziehung das Gleichgewicht hält. Wegen dieser hohen Potenz darf man sich in erster Annäherung die Ionen durch starre Kugeln von etwas größerem als dem Ionenradius ersetzt denken, die sich bis zur Berührung einander nähern können. Diese Kugeln sollen als Wirkungssphären bezeichnet werden. Wegen des zweifellos geringen Unterschiedes zwischen den Ionen und ihren Wirkungssphären mögen im folgenden, zumal es sich nur um Vergleiche handeln wird, jene statt dieser gesetzt werden.

Will man nun um ein verhältnismäßig kleines Kernatom eine Reihe von größeren Kugeln herumgruppieren, so wird man beim Anlagern neuer Kugeln zur gleichmäßigen Gruppierung die schon angelagerten auseinanderdrängen müssen. Ist hierbei noch ein Energiegewinn zu verzeichnen, so wird die Neuanlagerung eintreten können, ein Energieverlust hingegen läßt das Gegenteil erwarten. In diesem Umstande, der als „energetische Hinderung" bezeichnet werden möge, ist, um ein besonders interessantes Beispiel zu nennen, die Ursache zu suchen, daß der Kohlenstoff, der vermöge seiner hohen Ladung besonders befähigt sein sollte, Halogenkomplexe zu bilden, keine Neigung dazu verrät, und daß das Silizium nur mit den verhältnismäßig kleinen Fluorionen, nicht aber mit Chlor, Brom, Jod Komplexe zu bilden vermag. Folgende Überschlagsrechnung zeigt dies:

Während der vierfach positiv geladene Kohlenstoff nur aus einem sechsfach geladenen Kern und zwei auf sehr engen Bahnen umlaufenden Elektronen besteht, besitzen sämtliche ihrer Maximalvalenzzahl entsprechend geladenen negativen Ionen der ersten und positiven Ionen der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems 10 Elektronen, deren 8 in würfelsymmetrischer Anordnung als äußere Schale angenommen werden sollen[1]). Entsprechend der aus einer Würfelanordnung folgenden Abschirmungskonstanten $s_8 = 2{,}47$ ergeben sich die Radien des Siliziumions mit 12facher und des Fluorions mit 7facher Mitteladung im Verhältnis

$$R_{Si} : R_F = (7 - 2{,}47) : (12 - 2{,}47) = 1 : 2{,}1,$$

wenn man den Kern mit den zwei inneren Elektronen als punktförmige Mitte ansieht. Denkt man sich jetzt vier solche Fluorionen in einer Ebene um ein Siliziumatom gelagert, so kommen sie noch nicht zur Berührung miteinander, da der Mittelpunktsabstand zwischen zwei Nachbarn $2{,}1\,R_F$ beträgt, während Berührung $2\,R_F$ voraussetzt. Es können sich folglich noch zwei weitere Fluorionen ohne Auseinanderdrängen des schon vorhandenen ebenen Quadrats, also mit Energiegewinn unter Oktaederbildung anlagern.

Ist das Zentralatom aber statt des Siliziums das sehr viel kleinere Kohlenstoffatom, so werden sich die Wirkungssphären der vier Fluorionen schon bei tetraedrischer Anordnung berühren. Ein Zwischentreten zweier weiterer Fluoratome erhöht den Mittelpunktsabstand zwischen Zentralatom und Fluorionen von $1{,}225\,R_F$ auf $1{,}414\,R_F$, wobei die Bildungsenergie von $10{,}05\,\frac{e^2}{R_F}$ auf $9{,}92\,\frac{e^2}{R_F}$ abnimmt. Hier tritt also energetische Hinderung auf, die in gleicher Weise auch beim Silizium vorhanden ist, wenn statt Fluor- die erheblich größeren Chlor-, Brom- oder Jodionen angelagert werden.

1) R. Weinland, Komplexverbindungen. Stuttgart 1919, S. 266.

1) Nach N. Bohr (Zeitschr. f. Phys. 9, 40, 1922) soll die Elektronenanordnung zwar etwas anders sein, doch dürfte dies auf die relative Größe der hier besprochenen Ionen keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

Daß es auch die energetische Hinderung ist, die eine Bildung von Oktohalogenkomplexen, besonders mit den schwereren Halogenen, meist unmöglich macht, darf man daraus schließen, daß bei Anlagerung von mehr als 6 der verhältnismäßig großen Halogenionen an die wegen ihrer hohen Ladung ($\geq 5e$) meist ziemlich kleinen Zentralatome ein Auseinanderdrängen zu erwarten ist; denn die Rechnung lehrt, daß bei sechswertigem Zentrum ein Energiegewinn nur dann auftritt, wenn der Radius des Kernatoms größer als $\frac{2}{3}$ desjenigen der angelagerten Halogene ist.

Weiter ist die energetische Hinderung für die Nichtexistenz der Salze einiger Orthosäuren, nämlich der Orthoborsäure und der Orthokohlensäure, verantwortlich zu machen. Dies veranschaulicht Tabelle II. In ihr stehen in der ersten Spalte unter X einige Elemente der zwei ersten Horizontalreihen des periodischen Systems, unter R_X die zur Berechnung verwandten Ionenradien als Bruchteile vom Radius des Sauerstoffions R_0 und in den folgenden Spalten die Energiefaktoren m, wenn $U = m \frac{e^2}{R_0}$ gesetzt wird.

Tabelle II.

X	R_X	XO_2	XO_3	XO_4	XO_6
B	0,00	**10,0**	0,6		
Al	0,41	7,1	**7,9**	0,6	
C	0,00	14,0	**14,8**	14,1	
Si	0,37	10,2	12,5	**12,6**	
N	0,00		20,0	**20,6**	11,6
P	0,33		17,3	**18,9**	11,6
S	0,31		22,3	25,5	**25,5**
Cl	0,28			32,2	25,5

Tabelle II zeigt, daß Bor und Kohlenstoff nur die Ionen der Metasäuren, BO_2 und CO_2, Aluminium und Silizium dagegen auch diejenigen der Orthosäuren, AlO_3 und SiO_4, zu bilden vermögen. Unrichtig ist allerdings das Resultat, daß ein Ion NO_4 beständig sein soll. Zwar bildet die Salpetersäure selber wohl ein Monohydrat, dem die Formel NO_4H_3 zuzuschreiben sein dürfte. Die Alkalisalze der Salpetersäure und das Silbernitrat kristallisieren aber durchweg wasserfrei, und Trinitrate haben sich bisher nicht herstellen lassen. Es ist anzunehmen, daß durch die Voraussetzung unveränderlicher Wirkungssphären die Zahlen der Tabelle II relativ zueinander ein wenig gefälscht sind, wodurch der NO_3-Wert etwas zu klein erscheint. Denn die beim Übergange von NO_4 auf NO_3 eintretende stärkere Annäherung der O-Ionen an das hoch geladene Zentralatom ruft durch Kompression der Wirkungssphären der O-Ionen eine weitere Abstandsverminderung und damit größeren Energiegewinn hervor.

Im übrigen wird Tabelle II allen beobachteten Tatsachen gerecht. Sie erlaubt zugleich den Schluß, daß Ionen von der Form XO_6 infolge energetischer Hinderung meist nicht existenzfähig sind und zu ihrer Bildung, ähnlich wie Oktohalogenkomplexe, bei starker Kernladung verhältnismäßig großen Ionenradius voraussetzen. Sie sind deshalb selten und bisher nur beim Tellur und Jod gefunden worden.

3. Molekülverbindungen.

Während bisher nur von Komplexen mit positiven Zentralatomen die Rede war, erhebt sich weiter die Frage, ob negative Atomionen nicht gleichfalls als Komplexkerne dienen können. Diese Frage ist natürlich grundsätzlich zu bejahen; doch sind andere Verhältnisse als bei positiven Zentralatomen zu erwarten, weil ein grundlegender Größenunterschied durch die entgegengesetzte Ladung bedingt wird. Während nämlich der Radius der positiven Ionen mit wachsender Ladung unter sonst gleichen Bedingungen allmählich immer kleiner wird, ruft steigende negative Ionenladung eine beschleunigte Zunahme der Ionengröße hervor. Die starke Lockerung des ganzen Atoms, die infolgedessen auftritt, gibt zugleich eine Erklärung dafür, daß negative Ladungen überhaupt nur bis zur dreifachen vorkommen. Deshalb ist auch die Zahl der komplexbildenden negativen Zentralatome recht klein. Da die einfach geladenen, wie das Jod, sich von den einfach positiv geladenen in ihrer Größe noch nicht sehr erheblich unterscheiden, sich diesen auch sehr ähnlich verhalten, wie aus der Analogie zwischen $[AgJ_2]K_2$ und $[JAg_2](NO_3)_2$ hervorgeht, möge die Betrachtung auf die 2- und 3wertigen, und zwar ihre Hauptvertreter, den Sauerstoff und den Stickstoff, beschränkt werden. Die sehr ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung bei diesen zwei Atomionen ist aber auf eine andere Ursache zurückzuführen als bei den positiv geladenen Atomen; ist sie doch auf die Fälle beschränkt, in denen entweder Wasserstoffionen daran gebunden sind, die wegen ihrer minimalen Dimensionen sehr fest gehalten werden, oder komplexe, meist organische Radikale, deren auch verhältnismäßig kleines, vierfach geladenes C-Atom womöglich noch fester gehalten wird, während bei allen Oxyden und Nitriden einwertiger Metalle keine Neigung zur Komplexbildung besteht. In diesen Fällen ist das Zentralatom als hinreichend unstarr anzunehmen, daß in einem OH-Ion z. B. das Innere des Sauerstoffs gegenüber der lockeren Elektronenhülle etwas verschoben ist, so daß die Anlagerung eines zweiten H-Ions nicht auf der gegenüberliegenden Seite des

O-Ions erfolgt, sondern in einer solchen Stellung, in der die zwei H-Ionen zwei Ecken eines dem O-Ion einbeschriebenen Tetraeders bilden. Infolgedessen besitzt das Wasser eine unsymmetrische Konstitution, wie auch aus dem abnorm kleinen Verhältnis von $C_p : C_v = 1{,}33$, sowie seinen Dipoleigenschaften hervorgeht. Dasselbe gilt für das Ammoniak, bei dem die drei Wasserstoffionen gleichfalls Tetraderecken besetzen dürften. Als Dipole sind beide Molekülarten imstande, in einer bevorzugten Richtung noch ein positives Ion zu binden. Die Fähigkeit zur Bildung von Ammoniakaten und Hydraten ist also ebenso sehr eine Komplexbildung seitens des Stickstoffs und Sauerstoffs wie seitens des Zentralatoms und unterscheidet sich grundsätzlich nicht von der Entstehung des Ammoniums aus dem Ammoniak.

Zur Berechnung der bei einer Molekülkomplexbildung frei werdenden Energie U ist zunächst die Kenntnis der Dipollänge d erforderlich. Aus den über die Konstitution der Moleküle gemachten Annahmen ergibt sich: $d_{H_2O} = 0{,}58\, R_0$ und $d_{NH_3} = 0{,}33\, R_N$. Da $R_N = 1{,}40\, R_0$ ist, folgt für das Verhältnis $d_{H_2O} : d_{NH_3} = 0{,}58 : 0{,}47 = 1{,}24$. Leider ist eine Kontrolle dieser Zahl an Messungen der Dipolmomente nicht gut möglich, da die Resultate verschiedener Beobachter nicht unerheblich voneinander abweichen.

Da ein Dipol von der Länge d und der Ladung n_1 von einem $n$fach geladenen Zentralatom bei geeigneter Orientierung angezogen wird, gewinnt man bei Annäherung von p Dipolmolekülen bis zu einem im Vergleich mit d großen Abstande r zwischen Dipolmitte und Kern des Zentralatoms die Energie $U_1 = p n n_1 \frac{d e^2}{r^2}$. Hiervon ist der Energiebetrag abzuziehen, der sich aus der Abschirmung der gegen das Zentrum orientierten Moleküle ergibt: $U_2 = \frac{1}{2} p n_1^2 s_p \frac{d^2 e^2}{r^3}$, worin s_p die Abschirmungskonstante bedeutet. Die im ganzen gewonnene Energie ist also:

$$U = U_1 - U_2 = p n_1 \frac{d e^2}{r^2} \left(n - \tfrac{1}{2} n_1 s_p \frac{d}{r} \right).$$

Die Abschirmungszahl, die durch das zweite Glied des Klammerausdrucks dargestellt wird, ist hier also keine Konstante, sondern selber eine Funktion der Entfernung r. Sie nimmt mit wachsendem r stark ab und ist unter den gemachten Voraussetzungen ($r >> d$) überhaupt stets viel kleiner als s_p.

Für die Festigkeit der Bindung im Vergleich mit einwertigen Ionen kann man hieraus schließen, daß großes Dipolmoment $d n_1 e$ und kleiner Abstand r, der hier im Quadrat eingeht, einer festen Bindung günstig sind. Besonders wichtig ist aber das starke Zurücktreten der Abschirmung. Denn es läßt bei Molekülverbindungen das Auftreten hoher Koordinationszahlen auch da erwarten, wo einwertige Ionen nur in geringer Anzahl angelagert werden können. Erst wenn ein Eintritt weiterer Moleküle ein starkes Auseinanderdrängen der schon angelagerten bewirken müßte, kann durch energetische Hinderung schließlich eine solche Anlagerung, wenigstens in der ersten das Zentralatom unmittelbar umschließenden Sphäre, verhindert werden. Dann besteht aber noch die weitere von Werner schon klar erkannte Möglichkeit, daß eine zweite Molekülsphäre sich um die erste bildet, da sowohl das Zentralatom als auch die Moleküle der ersten Sphäre die entsprechend orientierten Dipole anziehen. Doch wird diese Anziehungskraft verhältnismäßig geringfügig sein, so daß derartige Verbindungen nur bei ausreichend geladenen, kleinen Zentralatomen und hinreichend tiefen Temperaturen beständig sein können. Denn die mit der Temperatur schnell wachsende thermische Molekularbewegung ruft leicht eine Abtrennung der locker gebundenen Dipolmoleküle hervor, zumal hierbei keine neuen Ladungen wie bei der Dissoziation in Ionen auftreten und der aufzuwendende Energiebetrag verhältnißmäßig klein ist. Daß mit steigender Temperatur auch die fester gebundenen Dipolmoleküle nach und nach ausgetrieben werden, ist eine notwendige Folge dieser Betrachtungsweise.

Das zuletzt Gesagte gilt für die Ammoniakate und Hydrate in kristallisierter Form, deren Konsitutionsbestimmung allein ausführbar ist. In verdünnten Lösungen dagegen ist kein Vorhandensein von Verbindungen konstanter Zusammensetzung anzunehmen. Vielmehr muß man sich dort ein ständiges Werden und Vergehen solcher Komplexe vorstellen, aus denen sich erst bei hinreichender Einengung der Lösung ein bei der betreffenden Temperatur beständiger Kristall bildet. Die vergeblichen Versuche für die Hydratation gelöster Ionen einigermaßen zuverlässige Zahlen zu finden, die schließlich zu der von Lorenz und Born[1]) gegebenen Lösung des Problems führten, weisen auf die Richtigkeit dieser Schlüsse hin.

Der starke Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Molekülverbindungen, der einer Berechnung vorläufig nicht zugänglich ist, schließt die allgemeine Anwendung quantitativer Betrachtungsweisen aus. Immerhin soll an zwei besonders einfachen Beispielen, nämlich für die

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920; R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektroch. 26, 424, 1920.

Tabelle III.

X		$X \cdot 2H_2O$	$X \cdot 3H_2O$	$X \cdot 4H_2O$	$X \cdot 6H_2O$	$X \cdot 8H_2O$	$X \cdot Cl_2 \cdot 4H_2O$
Be	U_1	2,78	3,32	4,04	4,78	4,54	6,47
	U_2	0,17	0,39	0,71	1,35	1,60	2,09
	U	2,61	2,93	3,33	3,43	2,94	4,38
Mg	U_1	1,49	2,24	2,98	4,47	4,52	5,78
	U_2	0,06	0,21	0,45	1,22	1,60	2,08
	U	1,43	2,03	2,53	3,25	2,92	3,70

Hydrate des Berylliumchlorids und des Magnesiumchlorids, eine Energieberechnung wenigstens in erster Annäherung versucht werden.

In Tabelle III sind die Energiefaktoren m für $U = m \frac{e^2}{R_0}$, und zwar für U_1 und U_2 getrennt, bei verschiedenen Werten von p (Anzahl der angelagerten H_2O-Moleküle) zusammengestellt worden. Außerdem stehen in der letzten Vertikalreihe diejenigen Werte von m, die sich unter Voraussetzung der unmittelbaren Anlagerung beider Chlorionen an das Zentralatom, also Bindung in erster Sphäre zusammen mit vier Wassermolekülen ergeben. Der Radius des Chlorions ist hierbei nach Fajans[1])

$$R_{Cl} = 1{,}27\, R_F = 0{,}96\, R_0$$

angenommen worden. Der Radius des Berylliumions wurde gleich null, derjenige des Magnesiums gleich $0{,}47\, R_0$ (vgl. S. 242) gesetzt. Selbstverständlich stellt die ganze Berechnung nur eine ganz grobe Annäherung dar, zumal außer in der letzten Spalte der Energiebetrag für die Anlagerung der Chlorionen in zweiter Sphäre vernachlässigt wurde.

Für das Beryllium wird der weitaus höchste U-Wert bei dem Komplex $Be \cdot Cl_2 \cdot 4H_2O$ gefunden; dies ist daher wohl die Verbindung, die aus wässerigen Lösungen stets auskristallisiert. Auch das Sulfat mit gleichem Wassergehalt dürfte eine ähnliche Konstitution besitzen mit 6 O-Ionen, deren 2 dem SO_4 angehören, in erster Sphäre. Die Trihydrate anderer Salze, denen auch das Ammoniakat des Berylliumjodids mit 3 NH_3-Molekülen an die Seite zu stellen wäre, lassen sich aber nach der Tabelle nicht deuten.

Beim Magnesiumchlorid, dessen Hydrate besonders genau untersucht sind, existieren, je nachdem die Ausscheidungstemperatur gewählt wird, eine ganze Reihe verschiedener Hydrate. Nun besagt die Tabelle, daß das freie Magnesiumion, wenn man also von dem letzten Tabellenwert absieht, als beständigstes das Hexahydrat bildet. Es wird daher ähnlich wie in anderen Salzen auch beim Chlorid leicht auftreten können, weil erstens die Verbindungen nicht, wie hier bei Berechnung der Bildungsenergie vorausgesetzt werden mußte, aus den unendlich weit voneinander entfernten Komponenten durch allmähliche Annäherung entstehen, sondern aus einer Lösung mit Wasserüberschuß auskristallisieren, und weil zweitens das Zentralatom die Chlorionen in erster Sphäre längst nicht so fest bindet wie das Beryllium, was auch in dem viel kleineren Energieunterschied der entsprechenden Hydrate zum Ausdruck kommt.

Das Hexahydrat des Chlormagnesiums ist in einem weiten Temperaturintervall beständig und zerfällt erst bei 117° in eine Lösung des Tetrahydrates, dem vielleicht zunächst die in der dritten Gruppe stehende tetraedrische Anordnung zuzuschreiben ist mit teils abdissoziierten, teils in zweiter Sphäre gebundenen Chlorionen. Beim weiteren Einengen dieser Lösung scheidet sich das kristallisierte Tetrahydrat aus, dem nun die Konstitution der letzten Reihe entsprechen dürfte. Diese sehr beständige Verbindung geht erst bei 182° in eine Lösung des Dihydrates über. Die starke dabei einsetzende Entwicklung von HCl läßt die Tendenz erkennen, unter Ersatz der Chlorionen durch die viel fester gebundenen Hydroxylionen den Energieaufwand möglichst zu vermindern.

Die bei tiefen Temperaturen beständigen Hydrate sind oberhalb des kryohydratischen Punktes zunächst das Dodekahydrat, das als Hexahydrat mit Wasserdoppelmolekülen aufzufassen ist. Unter Abgabe zweier solcher Doppelmoleküle kann es in das der letzten Gruppe analoge, wohl leidlich beständige α-Oktohydrat übergehen, während das sehr labile β-Oktohydrat die der vorletzten Gruppe entsprechende Konstitution haben dürfte.

Die ganze Betrachtungsweise zeigt, daß man bei den Hydraten auf so komplizierte Verhältnisse stößt, daß von einer Lösung des Problems, sie rechnerisch festzustellen, noch nicht die Rede sein kann. Immerhin charakterisieren aber gerade die zwei höchsten Tabellenwerte beim Magnesiumchlorid zwei in weiten Temperaturgrenzen recht beständige Verbindungen, und auch beim Berylliumchlorid wird die stabilste

[1]) K. Fajans, Die Naturwissensch. 37, 2, 1921.

Verbindung durch den höchsten Tabellenwert dargestellt. So scheint der eingeschlagene Weg wenigstens einen vielversprechenden Anfang zu geben.

Fragt man weiter nach der Beständigkeit der Ammoniakate, so ist zu berücksichtigen, daß das Dipolmoment im Betrage von $1{,}40\,R_0 e$ zwar größer als das des Wassers, $1{,}15\,R_0 e$, ist; aber der größere Stickstoffradius, $1.40\,R_0$, bedingt für die Ammoniakdipole stets einen weiteren Abstand r vom Kern des Zentralatoms als beim Wasser. Die Hydratbildung sehr kleiner Zentralatome wird daher im allgemeinen größeren Energiegewinn ergeben als die Entstehung von Ammoniakaten, während bei voluminöseren Elementen, für die sich das Abstandsverhältnis der Wasser- und Ammoniakdipole mehr der 1 nähert, das Umgekehrte zu erwarten ist. Ferner führt die Größe der Stickstoffionen leichter zur energetischen Hinderung, so daß besonders Oktoammoniakate nur bei verhältnismäßig großen Zentralatomen entstehen können. Sie werden bei zweiwertigen Metallen auch erst vom Kalzium an gefunden. Ebenso wirkt die Größe der Stickstoffionen der Bildung von Ammoniakdoppelmolekülen entgegen, da die äußere Sphäre so locker gebunden wäre, daß ihr nur bei ganz tiefen Temperaturen eine Existenzberechtigung zukäme.

Bei der bisher angewandten Betrachtungsweise wurde der Bau der äußeren Elektronenschale des Zentralatoms nicht berücksichtigt. Im allgemeinen scheint er ja auch ohne wesentlichen Einfluß zu sein. In besonderen Fällen dürfte er aber doch eine wichtige Rolle spielen; denn, wenn z. B. im Wasser und im Ammoniak die Wasserstoffionen sich gerade in Tetraederecken anlagern, wie hier vorausgesetzt wurde, so ist dies zweifellos im Bau der anziehenden Elektronenhüllen begründet. Ferner ist nur so zu erklären, daß das zweiwertige Kupfer im Gegensatz zu anderen Ionen gleicher Ladung nur vier Wasser oder Ammoniak zu einem Komplex zu vereinigen vermag. In solchen Fällen treten also durch den Atombau bedingte gerichtete Valenzkräfte stark hervor, auf deren Existenz Nernst[1]) nachdrücklich hingewiesen hat. Erst die endgültige Lösung der Frage des Atombaus, der man durch Bohrs (l. c.) neue grundlegende Untersuchung wieder ein großes Stück näher gerückt ist, dürfte auch dieses Problem zu behandeln gestatten.

Was hier für das Wasser und das Ammoniak gesagt wurde, gilt in gleicher Weise für alle Derivate, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffionen durch sehr fest gebundene Radikale ersetzt sind. Dahin gehören z. B. die Alkohole, Äther und organischen Säuren, sowie die Amine, Hydrazinderivate, das Pyridin usw. Auch die entsprechenden Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs, sowie des dreiwertig negativen Phosphors, Arsens und Antimons wären in diesem Zusammenhange zu erwähnen. Die Anlagerungsfähigkeit solcher Moleküle wird dabei wesentlich durch die Größe ihrer Dipolmomente, über die sich nicht gut etwas voraussagen läßt, bedingt werden.

Auf eine nicht unter die vorgenannten fallende Molekülgattung möge aber noch besonders hingewiesen werden, nämlich auf die Oxyde des Kohlenstoffs. Das Kohlenoxyd muß als ein ausgesprochener Dipol mit entgegengesetzt geladenen Atomionen angesehen werden. Die verschiedenen Komplexe, die es zu bilden vermag, bestätigen dies. Das Kohlendioxyd dagegen vermag nicht in Komplexe einzutreten. Sein kleines Dipolmoment, das nach Jona[1]) nur etwa $^1/_7$ vom demjenigen des Wassers betragen soll, läßt auch nichts anderes erwarten.

4. Quadrupolionen und Dipolionen.

Die komplexen Ionen, positive wie negative, lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich erstens die „Quadrupolionen“ (SO_4, $PtCl_6$, JAg_3), bei denen die Schwerpunkte der positiven und negativen Atomladungen infolge symmetrischer Anordnung vollständig oder wenigstens nahezu genau zusammenfallen, und „Dipolionen“, bei denen dies, wie z. B. beim Hydroxyl, nicht der Fall ist.

Über die Anlagerungsfähigkeit der Quadrupolionen läßt sich folgendes aussagen: Der große Durchmesser solcher Radikale, in deren Mitte man sich die Außenladungen vereinigt denken kann, wird, zumal bei geringer Gesamtladung, nur eine lockere Bindung an Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ermöglichen. Darum ist Salpetersäure eine so starke Säure; darum ist Schwefelsäure so viel stärker als Schwefelwasserstoff; darum steigt die Stärke von der Überchlorsäure zur Überjodsäure zugleich mit dem wachsenden Ionendurchmesser an. Allerdings dürfte in solchen sicher nicht starren Ionen bei ihrer Bindung an ein entgegengesetzt geladenes Zentralatom eine mit dessen Ladung steigende Atomverschiebung in dem Sinne stattfinden, daß die Anziehungskraft verstärkt wird, wobei aus dem Quadrupol ein Dipol entsteht; müßte doch sonst die Überchlorsäure die Salzsäure an Stärke noch übertreffen. Hieraus geht aber hervor, daß die Verhältnisse reichlich kompliziert

1) W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 437, 1921.

1) M. Jona, diese Zeitschr. **20**, 14, 1919.

sind. Von ihrer weiteren Besprechung möge deshalb abgesehen werden.

Viel einfachere Bedingungen liegen vor, wenn das komplexe Ion ein aus nur zwei entgegengesetzt, aber verschieden stark geladenen Atomen bestehendes dipolartiges Gebilde ist. Solche „Dipolionen" besitzen also, als Ganzes betrachtet, eine Ladung, die sich aber als Differenz zweier an verschiedenen Stellen befindlicher Einzelladungen ergibt. Das Hydroxyl ist z. B. als Ganzes ein einwertiges Ion und sollte sich deshalb den Halogenen ähnlich verhalten. Da aber in den Hydroxyden der näher an das Metall herantretende Sauerstoff doppelt geladen ist, wird es fester gebunden als die Halogene, während die Abschirmung nicht im gleichen Maße wächst.

Für die Komplexchemie besonders interessant sind die Dipolionen mit größeren Einzelladungen, wie sie vor allem im Cyan vorliegen. Der dreifach negativen Ladung des Stickstoffs entsprechend wird Cyan von Metallionen sehr fest gebunden, so daß es zur Komplexbildung in höherem Maße befähigt ist als die Halogene. Aus diesem Grunde erscheint es nicht auffällig, daß schon ein zweiwertiges Element wie das Eisen den außerordentlich festen Ferrocyankomplex mit sechs Cyangruppen zu bilden vermag, und daß die Koordinationszahl 8 schon bei vierwertigen Metallen gefunden wird. Auch die, übrigens ziemlich umständliche, Energieberechnung läßt sich durchführen, wenn man die Größe des Zentralatoms relativ zum Stickstoffion kennt. Sie ist aber im vorliegenden Falle zwecklos, weil die Größe der Stickstoffionen bei kleinen Zentralatomen, deren Radius hier allein angegeben werden konnte, sehr schnell zu energetischer Hinderung führt. Deswegen treten die Cyankomplexe bei den Elementen der zwei ersten Horizontalreihen des periodischen Systems noch nicht hervor, und deshalb setzt die Koordinationszahl 8 besonders große vierwertige Zentralatome wie Molybdän oder Wolfram voraus.

5. Zusammenfassung und Schluß.

1. Es wurde versucht, in Anlehnung an Kossels Vorstellungen die Valenzkräfte der Komplexchemie auf rein elektrostatische Anziehungen zurückzuführen.

2. Als stabilste Verbindungen wurden mit Kossel diejenigen angesehen, zu deren Bildung aus den geladenen Komponenten ein Energiemaximum frei wird.

3. Bei Bildung von Komplexen kleiner Zentralatome sind für ionogene Bindung keine hohen Koordinationszahlen zu erwarten, weil der mit steigender Koordinationszahl wachsende Abstand der angelagerten Radikale vom Kern des Zentralatoms schließlich einen Energieaufwand bedingt: „Energetische Hinderung".

4. Die Bildung von Molekülverbindungen ließ sich auf die Dipolnatur der angelagerten Moleküle zurückführen.

5. Bei Molekülverbindungen tritt infolge der verhältnismäßig kleinen, mit wachsendem Abstande abnehmenden Abschirmung die energetische Hinderung stark zurück. Darum sind hohe Koordinationszahlen auch bei verhältnismäßig kleinen Zentralatomen häufiger.

6. Dipolionen werden, zumal bei hoher Einzelladung und großer Dipollänge, fester gebunden als gleichwertige Atom- oder Quadrupolionen. Infolgedessen lassen sie bei gleicher Ladung des Zentralatoms höhere Koordinationszahlen erwarten.

7. Von gerichteten Valenzkräften konnte im allgemeinen abgesehen werden. Nur in einzelnen Fällen muß offenbar der Bau der Elektronenhülle des Zentralatoms berücksichtigt werden.

Wenn auch die vorliegende Untersuchung nicht den Anspruch machen kann, das ungeheure Gebiet der Komplexchemie nur einigermaßend erschöpfend zu behandeln, und wenn auch die stets nur eine erste Annäherung darstellenden Rechnungen den gefundenen Tatsachen nicht immer quantitativ gerecht werden, so dürfte doch der von Kossel eingeschlagene und hier fortgesetzte Weg so aussichtsreich erscheinen, daß es sich lohnen wird, ihn weiter zu verfolgen.

Herrn Kollegen Landé, der mich mit seinem wertvollen Rat häufig bereitwilligst unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Tübingen, Chemisches Laboratorium.

(Eingegangen 23. Mai 1922.)

Magnetische Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums.

Von Alexander Goldhammer.

Ein solches Medium kann in der Weise hergestellt werden, daß man in ein praktisch unmagnetisches Mittel, wie etwa Luft, Paraffin und dergl., eine Menge von gleichen sich nicht berührenden Eisen oder Stahlkugeln (etwa Fahrradkugeln) gleichmäßig verteilt. Bedeuten μ_0 die Permeabilität des Kugelmateriales und g das Verhältnis der Volumina aller Kugeln zum gesamten Volumen des ganzen so gewonnenen Körpers, so folgt nach der bekannten Formel von Poisson[1]) für die magnetische Permeabilität der Mischung (μ)

1) Mascart et Joubchert, Leçons sur l'électricité et le magnetisme. 1. art. 167. Paris 1886.

$$\mu = \frac{1 + 2g + \frac{2}{\mu_0}(1 - g)}{1 - g + \frac{2}{\mu_0}\left(1 + \frac{g}{2}\right)}$$

und daraus die übliche Formel von Mossotti-Clausius

$$\mu = \frac{1 + 2g}{1 - g}$$

für die Fälle, wenn μ_0 genügend groß zu setzen ist. Indem nun die ganz analoge Beziehung

$$\varepsilon = \frac{1 + 2g}{1 - g}$$

für die Dielektrizitätskonstante mehrfach experimentell geprüft worden ist[1]), schien bisher eine solche Prüfung der Formel für μ kein besonderes Interesse darzubieten, da gegen diese Beziehung schwerwiegende Bedenken ausgesprochen sind[2]).

Nun aber fordert die Lösung einiger Fragen der Relativitätstheorie gerade eine Anwendung solcher künstlichen magnetischen Körper[3]), so daß eine Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften wieder ein Interesse zu gewinnen beginnt.

Unsere Untersuchung hatte daher den Zweck, einen solchen künstlichen magnetischen Körper herzustellen und seine Magnetisierung in verschiedenen magnetischen Feldern zu verfolgen.

Fig. 1.

Nach einigen Proben wurde ein passender Magnet in der Form eines langen und dünnen Zylinders in folgender Weise ausgefertigt.

Es wurden 53 dünne kreisförmige Ebonitscheibchen (1,56 mm dick) ausgeschnitten, die mit einer leichten Reibung in ein etwa 2,0 cm breites Glasrohr paßten; jedes solcher Scheibchen trug an beiden Seiten je drei symmetrisch liegende kalottenförmige Vertiefungen für die Stahlkugel (Fahrradkugel), so daß dabei die obere Kugelreihe gegen die untere um 60° gedreht erschien (Fig. 1). In dieser Weise wurden die Ebonitscheiben samt den Kugeln in der Form einer Säule von 159 Kugeln von 25,48 cm Länge in das Glasrohr eingeführt und mit etwas Paraffin an beiden Röhrenenden befestigt.

Nur in dieser Art hergestellte Körper ergaben sich bei der Magnetisierung als genügend „homogen". Eine einfache Füllung des Glasrohres mit den gegeneinander mittels Schellack isolierten Kugeln führte zu dem Zweck nicht, obgleich das M. und H. A. Wilson doch gelungen ist. Freilich hatten diese Forscher mit viel kleineren Kugeln zu tun; dieselben hatten nur etwa 3 mm Durchmesser, indem unsere Kugeln denselben zu 6,337 mm hatten.

Ein frisch angefertigter Körper ergab keine Spur von anfänglicher Magnetisierung, falls derselbe in eine senkrecht zum magnetischen Meridian liegende, mit einem ballistischem Galvanometer verbundene Drahtrolle eingeführt wurde. Auch schien der remanente Magnetismus dieses Körpers so gut wie unmerklich; diese beiden Ergebnisse stimmen mit denselben von M. und H. A. Wilson überein.

Der magnetische Fluß B_m unseres künstlichen Magnets durch seinen mittleren Schnitt wurde durch die Induktionsströme beim Schließen, Kommutieren und Öffnen eines magnetisierenden Stromes in einer Rolle ermittelt, im Inneren welcher sich der Körper samt einer denselben in der Mitte umschließenden Induktionsrolle befand. Diese letzte betrug 2 cm Länge und wurde auf Zelluloid mit 0,14 mm dickem Draht (Isolation inbegriffen) umwickelt. Die Gesamtzahl der Wirkungen war

$$N = 1236$$

und bildete zwölf Lagen und drei Sektionen (4, 8, 12 Lagen), die auch separat benutzt werden konnten. Der Widerstand der Spule betrug 150 Ohm. Der innere und äußere Durchmesser derselben waren

2,362 bzw. 2,787 cm.

Besitzt die Magnetisierungsrolle n Windungen pro 1 cm Länge und schickt man in dieselbe einen elektrischen Strom von der Stärke i C.G.S., so bekommen wir im Innern der Rolle ein magnetisches Feld

$$H = 4\pi n i\,(1 - \alpha),$$

worin α eine Korrektion wegen der mangelnden Rollenlänge bedeutet.

Bezeichnen wir ferner mit

$$N\sigma$$

die effektive Windungsfläche der Induktionsrolle von N Windungen, und mit s die Schnittfläche des Magnets, so folgt für den magnetischen Fluß B_w durch die Induktionsrolle (von gewissen Korrektionen zuerst abgesehen)

$$B_m = HN(\mu s + \sigma - s) = HN[(\mu - 1)s + \sigma].$$

1) Palaz, Journ. de Phys. (2) **5**, 370, 1885; P. Lebedew, Wied. Ann. **44**, 307, 1891; R. Millikan, Ann. d. Phys. **60**, 376, 1897.

2) G. Adler, Wied. Ann. **44**, 173, 1891.

3) Marjorie Wilson u. H. A. Wilson, Proc. Royal Soc. London (A) **89**, 99, 1914.

Wird die Rolle mit einem ballistischen Galvanometer verbunden und bedeutet φ den ersten Ausschlag desselben, z. B. beim Stromschließen, so bekommen wir im Falle eines Drehspulengalvanometers

$$HN\sigma(\mu - 1)s + \sigma) = C\varphi.$$

Wird aber der Magnet aus der Magnetisierungsrolle weggenommen, so folgt für den Strom i_1 (magnetisches Feld H_1) wieder beim Schließen desselben und unter Anwendung der früheren Induktionsrolle

$$H_1 N\sigma = C\varphi_1, \quad H_1 = 4\pi n i_1 (1 - \alpha)$$

und wir erhalten die Formel

$$\mu - 1 = \frac{\sigma}{s}\left(\frac{\varphi i_1}{\varphi_1 i} - 1\right).$$

Da hier nur das Verhältnis von Stromstärken eingeht, brauchen wir nicht ihren absoluten Wert genau zu ermitteln und können somit für i, i_1 einfach die Ablenkungen eines passenden Galvanometers benutzen.

In der Fig. 2 ist die angewandte Zusammenstellung der Apparate gegeben.

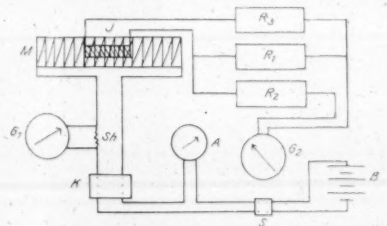


Fig. 2.

Dabei bezeichnet A ein Amperemeter der A.E.G.; G_1 und G_2 die beiden Drehspulengalvanometer, die gleichzeitig abgelesen werden konnten. Ferner sind M, J die Magnetisierungs- und die Induktionsrollen, R_1, R_2, R_3 die Widerstände, deren Teil R_1 auch als Shunt zu G_2 diente; Sh = Shunt zu G_1, B = die Akkumulatorenbatterie, S, C = Stromschlüssel bzw. Kommutator des Stromes. $R_1 + R_2 + R_3$ betrug nötigenfalls bis 2500 Ohm und diente zum Teil auch, um den „Grenzfall" der Aperiodizität des Galvanometers G_2 zu verwirklichen; andererseits sollte dieser große Widerstand die etwa bei starken Strömen in M vorkommende Erwärmung auf die sekundäre Spule J schädlich zu wirken verhindern.

Als Magnetisierungsspule wurde eine solche von 31 cm Länge mit 770 Drahtwindungen in 9 Lagen benutzt. Die Dicke des blanken Drahtes betrug 2,55 mm; der Draht wurde stark isoliert. Für ein gleiches magnetisches Feld ergab diese Rolle genau dieselbe Magnetisierung in der Mitte unseres künstlichen Magnets, wie eine 79,92 cm lange Drahtrolle von 1052 Windungen in einer Lage von 0,73 mm dickem Draht (Isolation inbegriffen).

Als ein Beispiel für das Beobachtungsschema mögen folgende Tabellen dienen. S.K.O. bedeuten Schließung, Kommutation und Öffnen des Stromes.

Tabelle I.

Ohne Magnet. Magnetisierungsstrom.

	Ablesungen am G_1 in Sc				Diff.	i_1
S.	200,0	260,0			60,0	60,0
K.		259,7	140,2		119,5	59,75
O.			140,2	200,0	59,8	59,8
S.	200,0	140,0			60,0	60,0
K.		140,2	259,3		119,1	59,55
O.			259,1	200,0	59,1	59,1

Induktionsstrom.

	Ablesungen am G_1 in Sc				Diff.	φ_1
S.	198,0	142,7			55,3	55,3
K.	198,1	308,2			110,1	55,05
O.	198,1	143,4			54,7	54,7
S.	198,0	253,2			55,2	55,2
K.	198,1	88,8			109,3	54,65
O.	198,1	252,7			54,6	54,6

Tabelle II.

Mit Magnet. Magnetisierungsstrom.

	Ablesungen am G_1 in Sc				Diff.	i
S.	200,0	259,9			59,9	59,9
K.		259,5	140,4		119,1	59,55
O.			140,6	200,0	59,4	59,4
S.	200,0	140,1			59,9	59,9
K.		140,4	259,1		118,7	59,35
O.			259,0	200,0	59,0	59,0

Induktionsstrom.

	Ablesungen am G_2 in Sc				Diff.	φ
S.	198,1	106,9			91,2	91,2
K.	198,2	380,6			182,4	91,2
O.	198,2	108,1			90,1	90,1
S.	198,1	289,2			91,1	91,1
K.	198,2	17,8			180,4	90,2
O.	198,1	288,2			90,1	90,1

In dieser Weise ergibt ein jeder solcher Beobachtungsansatz drei Reihen von zusammengehörigen Zahlen.

Tabelle III.

	Ohne Magnet		Mit Magnet		$\frac{\varphi i_1}{\varphi_1 i} - 1$ [1]
	i_1	φ_1	i	φ	
S.	60,0	55,25	59,9	91,15	0,6514
K.	50,65	54,85	59,45	90,7	0,6544
O.	59,45	54,65	59,2	90,1	0,6544

Aus diesen Angaben lassen sich drei Werte für μ ableiten, falls s und σ genügend genau gemessen sind.

Was die letzte Größe anbetrifft, so ergab sich dieselbe aus direkten Abmessungen zu

$$\sigma = 5{,}208 \text{ qcm}.$$

Andererseits gibt diese Rolle, ins Innere der oben beschriebenen langen Magnetisierungsspule hineingebracht

$$N \cdot 4\pi n i_1 \sigma = C \varphi_1;$$

schiebt man aber dieselbe Rolle auf eine andere Magnetisierungsspule ($n_2 s_2$), so würde folgen

$$N \cdot 4\pi n_2 i_2 s_2 = C \varphi_2,$$

so daß wir einfach bekommen

$$\sigma = s_2 \frac{n_2}{n} \frac{i_2}{i_1} \frac{\varphi_1}{\varphi_2}.$$

Als solche zweite Magnetisierungsspule wurde eine Rolle benutzt, für welche

$$n_2 = \frac{740{,}4}{50{,}68}, \quad s_2 = \pi \cdot \frac{1{,}978}{4} \text{ qcm}.$$

war (einlagige Bewickelung). So wurde ermittelt

$$\sigma = 5{,}211 \text{ qcm},$$

und die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen untereinander kann als eine Prüfung der Messungsmethode dienen. Die letzte Zahl lag allen späteren Berechnungen zugrunde.

Viel schwieriger ist, einen genauen Wert für die Schnittfläche des zylindrischen Magnets s anzugeben. Für die Grenzfläche desselben wäre etwa die Zylinderfläche zu wählen, welche etwa die von Kugel zu Kugel gehenden magnetischen Kraftlinien tangiert. Offenbar ist der Radius dieses Zylinders etwas größer, als derselbe eines die Kugel selbst tangierenden Zylinders, für welchen

$$\varrho_0 = 5{,}8 + \tfrac{1}{2} \cdot 6{,}337 = 8{,}968 \text{ mm}$$

beträgt.

Da aber uns der Gang der Kraftlinien unbekannt ist, so bleibt nichts anderes übrig, als für den Halbdurchmesser unseres magnetischen Körpers einfach ϱ_0 zu nehmen, also

$$s = 2{,}527 \text{ qcm}$$

zu setzen. Somit lassen sich aus den Zahlen der Tabelle III drei Angaben für μ ableiten:

$$2{,}344;\ 2{,}350;\ 2{,}350.$$

In ganz analoger Weise wurden mehrere solche Beobachtungsreihen ermittelt und die Resultate derselben sind in der Tabelle IV vereinigt.

Tabelle IV.

	Schliessung	Kommutation	Öffnen	Mittel
	2,344	2,350	2,350	2,348
$i = 0{,}6$ Amp.	2,346	2,359	2,357	2,354
$H = 18{,}8$ Gauß	2,351	2,348	2,340	2,346
	2,346	2,350	2,340	2,345
	2,349	2,350	2,340	2,345
Mittel	2,347	2,351	2,345	2,348
	2,367	2,355	2,348	2,357
$i = 3{,}2$ Amp.	2,351	2,357	2,366	2,358
$H = 100{,}0$ Gauß	2,351	2,360	2,243	2,351
	2,348	2,353	2,341	2,347
Mittel	2,354	2,356	2,350	2,353
	2,365	2,347	2,357	2,356
$i = 5{,}2$ Amp.	2,357	2,358	2,303	2,359
$H = 163{,}0$ Gauß	2,353	2,344	2,358	2,252
	2,361	2,362	2,356	2,360
Mittel	2,359	2,353	2,358	2,357
	2,358	2,381	2,350	2,363
$i = 7{,}1$ Amp.	2,367	2,376	2,369	2,371
$H = 222{,}0$ Gauß	2,361	2,357	2,361	2,360
	2,359	2,367	2,359	2,362
Mittel	2,361	2,370	2,360	2,364
	2,382	2,373	2,372	2,376
$i = 10{,}9$ Amp.	2,385	2,367	2,374	2,375
$H = 341{,}0$ Gauß	2,330	2,395	2,369	2,362
	2,350	2,361	2,362	2,358
	2,367	2,361	2,372	2,367
Mittel	2,363	2,371	2,370	2,368

Gesamtmittel 2,358.

Wie wir sehen, stimmen die Zahlen der Horizontalreihen sehr gut untereinander überein; wächst aber das magnetische Feld, so ergibt sich dabei, wenn auch kleiner, doch ein merklicher Zuwachs von μ. Eine solche Änderung von μ haben M. und H. A. Wilson nicht bemerkt, obgleich sie mit der Stromstärke bis auf 15 Amp. gehen konnten.

Eine merkliche Erwärmung der Magnetisierungsspule hinderte uns, stärkere Ströme anzuwenden, da eine Abkühlung der Spule mittels fließenden Wassers uns ausgeschlossen wurde. Die städtische Wasserleitung funktionierte sehr unregelmäßig und die Röhrenleitung blieb stundenlang ohne Wasser. Da nun die gefundene Änderung der Permeabilität schon fast an den Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, so möge die Frage über die Ursachen dieser

1) Die Ablesungen auf den Winkel, φ und φ_1 auf ein und dieselbe Stromstärke $i = 59{,}5$ reduziert, die 0,6 Amp. entspricht.

Erscheinung dahingestellt bleiben. Somit können wir schließen, daß sich für unseren künstlichen Magnet im Mittel

$$\mu = 2{,}358$$

ergibt, indem das magnetische Feld zwischen 18,8 und 341 Gauß liegt.

An dem gewonnenen Wert von μ sind nun noch gewisse Korrektionen anzubringen.

Das magnetische Feld der Magnetisierungsrolle (G) kann auf der ganzen Länge (2 cm) der Induktionsrolle als gleichmäßig betrachtet werden; das ist aber für den magnetischen Fluß im Inneren des Magnets nicht der Fall. In der Tabelle V sind die Zahlen für diesen Fluß B angegeben, die sich auf die Schnitte in der Entfernung x cm von der Mitte beziehen. Dabei wurde eine andere, nur 1,1 cm lange, Induktionsrolle gebraucht. Als Magnetisierungsrolle diente wieder die lange Spule.

Tabelle V.

x	-12	-8	-4	0	4	8	12
B	88,9	109,4	111,1	114,8	112,0	109,8	90,1

Diese kleine Tabelle zeigt, daß die Magnetisierung unseres Körpers ganz regelmäßig zu sein scheint: der magnetische Fluß fällt aber von der Mitte nach den Enden des Magnets etwa linear, nach dem Gesetz

$$x = \gtrless 0, \quad B = B_m(1 \mp a x),$$

indem dieser Abfall im Eisen nach einem viel komplizierteren Gesetz vor sich geht[1]).

Daraus folgt, daß der beobachtete Induktionsstoß nicht den Wert B_m, sondern einen kleineren

$$B'_m = B_m\left(1 - \frac{a}{2}\right)$$

ergibt.

Ferner ist noch die Wirkung der sogenannten[2]) entmagnetisierenden Kraft in Betracht zu ziehen; dieselbe bewirkt nämlich, daß man nicht einfach

$$B_m = \mu H$$

zu setzen hat, sondern

$$B_m = \frac{\mu H}{1+\gamma}, \quad \gamma = P\frac{\mu - 1}{4\pi}.$$

Somit gibt uns die Induktionsrolle statt μH den Wert

$$B'_m = \mu H \frac{1 - \frac{a}{2}}{1+\gamma}$$

und wir haben daher

$$\mu = \frac{1+\gamma}{1-\frac{a}{2}}\left[1 + \frac{a}{8}\left[\frac{q_1 i_1}{q_1 i} - 1\right]\right].$$

Aus der Tabelle V berechnen wir im Mittel für $x = \pm 4$, bzw. $x = \pm 8$

$$a = 0{,}0064, \quad \frac{a}{2} = 0{,}0032.$$

Was aber den Wert von P anbetrifft, so ergibt sich derselbe[1]) für

$$d = 2\varrho_0 = 1{,}794 \text{ cm}, \quad l = 25{,}48 \text{ cm}$$

zu

$$P = 4\pi \cdot 0{,}01165,$$

so daß daraus

$$\gamma = 0{,}0158$$

folgt.

Somit finden wir den absoluten Wert für μ

$$\mu = 2{,}40.$$

Nun wollen wir die Formel von Poisson an unseren Beobachtungen einer Prüfung unterwerfen. Dazu brauchen wir noch den Wert für μ_0 zu kennen und die nötigen Angaben finden wir in Landolts Tabellen[2]). Es ist nämlich für harten Stahl

H	10	20	50	100	150	300	500
μ_0	50	56	86	98	78	47,4	36,8

Da die Glieder mit μ in der Poissonschen Formel nur Korrektionen darstellen, können wir für unsere Feldgrenzen $H = 18{,}8 - 341$ etwa den Mittelwert

$$\mu_0 = 70$$

nehmen. Nach den oben angeführten Angaben beträgt für unseren künstlichen Magnet

$$g = 0{,}3291,$$

so daß die Poissonsche Formel ergibt

$$\mu = 2{,}38\ ^3).$$

Diese Zahl stimmt mit der durch die Beobachtung ermittelten $\mu = 2{,}40$ vollkommen gut überein.

Diese Untersuchung wurde in dem physikalischen Kabinett der Kasan-Universität nach einer Anregung meines Vaters und Lehrers Prof. Dr. D. A. Goldhammer ausgeführt, welcher mir während der ganzen Arbeit mit Rat zur Seite stand.

1) Vgl. z. B. J. L. W. Gill, Phil. Mag. 46, 478, 1898.
2) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 523. Leipzig u. Berlin 1910.

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 523. Leipzig u. Berlin 1910.
2) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 1235. Berlin 1912.
3) Mit $\mu_0 = 50$ erhalten wir $\mu = 2{,}35$ und im Grenzfall $\mu_0 = \infty$ folgt aus der Formel von Mossotti-Clausius $\mu = 2{,}47$.

Kasan, im Sommer 1921.

(Eingegangen 8. Mai 1922.)

Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und Bor.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von J. Holtsmark.

Es soll im Folgenden ein kurzer Bericht über einige vorläufige Resultate einer Untersuchung über die weiche, charakteristische Röntgenstrahlung von den Elementen Kohle und Bor gegeben werden. Die Versuche wurden im Jahre 1918 in Kristiania angefangen und in den Jahren 1919/20 in London im Laboratorium des Herrn Professors Richardson fortgeführt, endgültige Resultate wurden aber erst nach meiner Rückkehr nach Kristiania erhalten. Nachdem ich die Strahlungen von Kohle und Bor festgestellt hatte, erschienen fast gleichzeitig die Arbeiten von Kurth[1]), von Hughes[2]) und von Richardson und Bazzoni[3]), die sich zum Teil mit demselben Thema befaßten. Ich veröffentliche meine eigenen Resultate jetzt, obwohl sie durch diese Arbeiten zum Teil vorgegriffen sind, weil es mir immerhin bedeutungsvoll erscheint, daß eine möglichst vielseitige Bestätigung dieser schwierigen Versuche geliefert wird, um so mehr, als die genannten Experimentatoren nicht zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangten.

Das Problem der experimentellen Untersuchung der Spektren in dem Gebiet zwischen dem äußersten Ultraviolett und den langwelligsten, mit Kristallgitter noch zugänglichen Röntgenstrahlen, ist schon recht alt, und von verschiedenen Seiten in Angriff genommen (vgl. die umfassende Literaturzusammenstellung bei Kurth[1]), ohne daß befriedigende Resultate erlangt wurden. Im Prinzip waren die Methoden fast immer auf der lichtelektrischen Wirkung der Strahlen basiert, indem die Aufladung einer von den Strahlen getroffenen Platte gemessen wurde. Ernste Störungen wurden indessen von den durch die Entladung entstandenen positiven Ionen verursacht, die nur durch die Anwendung von Fenstern aus dünnen Häutchen beseitigt werden konnten. Solche Fenster brachten wiederum Störungen durch Absorption ein, die nicht leicht zu übersehen waren. Eine Aussicht auf Erfolg schien es daher nur zu haben, wenn man unter voller Ausnutzung der modernen Hochvakuumtechnik das Rohr so weit evakuieren könnte, daß Störungen durch positive Ionen auch ohne Anwendung eines Fensters in Fortfall kämen.

1) E. H. Kurth, Phys. Rev. **18**, 461, 1921.
2) A. Ll. Hughes, Phil. Mag. **43**, 145, 1922.
3) O. W. Richardson u. C. B. Bazzoni, Phil. Mag. **42**, 1015, 1921.

Die Apparatur geht aus der Fig. 1 hervor. Elektronen von der Glühkathode K, die aus Kohle oder Wolfram bestand, werden durch eine bestimmte Spannung V beschleunigt und treffen auf die Antikathode A, die aus einem dünnen Stück Bogenlampenkohle, bzw. in den Borversuchen aus einem spiralig gewickelten, mit Borpulver fest überzogenen Wolframdraht bestand. Die letztere Anordnung war getroffen, um das Borpulver im Vakuum in einfacher und zuverlässiger Weise ausglühen zu können. Die Elektronen erregen beim Auftreffen auf die Antikathode eine Röntgenstrahlung, die durch die Drahtnetze N_1, N_2 und N_3 zu einer mit dem Elektrometer verbundenen Auffängerplatte S gelangt. Hier löst sie lichtelektrische Elektronen ab, was eine Aufladung der Platte S zur Folge hat.

Es ist, wie oben bemerkt, von ganz wesentlicher Bedeutung bei diesen Versuchen, daß der Gasdruck im Rohr außerordentlich gering ist, so daß keine Aufladung durch Diffusion von eventuell gebildeten positiven Ionen eintreten kann. Zu dem Zwecke war das Rohr ganz aus Quarz gemacht, die Zuleitungen (aus Molybdän) waren durch besondere Bleisiegelungen eingeführt. Vor den Versuchen wurde das Rohr längere Zeit sehr stark geglüht und ständig mit einer außerordentlich rasch pumpenden Diffusionspumpe nach Langmuir gepumpt. Quecksilberdampf mußte durch geeignete Kühlung sorgfältig ferngehalten werden. Zu diesem Zwecke waren auch alle Metallteile aus Nickel oder Platin gemacht, damit sie kein Hg während des Nichtgebrauchs der Kühlung absorbieren könnten.

Um ganz sicher zu sein, daß keine positive Ionen nach S gelangen könnten, war ein transversales Feld zwischen den Platten P_1 und P_2 angebracht, das reichlich bemessen war und jede Diffusion von Ionen abschnitt. Wenn zwischen Kathode und Antikathode eine wachsende Spannung V gelegt wird, so wächst die lichtelektrische Aufladung D der Platte S. Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen V und D darstellen, zeigen nun wohldefinierte Knicke, die immer bei derselben Spannung V lagen und durch das Einsetzen einer neuen charakteristischen Strahlung gedeutet wurden. Die Wellenlänge λ dieser Strahlen kann aus der bekannten Quantenbeziehung

$$eV = h\nu \quad \text{bzw.} \quad V = 12320 \times \frac{1}{\lambda_{\text{A.-E.}}} \text{ Volt}$$

ermittelt werden. Charakteristische Kurven sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben, von denen die erste die Kohlestrahlung, die zweite die Borstrahlung darstellen. Man sieht deutliche Knicke bei 285 Volt in der Kohlekurve und bei 145 Volt in der Borkurve. Diese Zahlen,

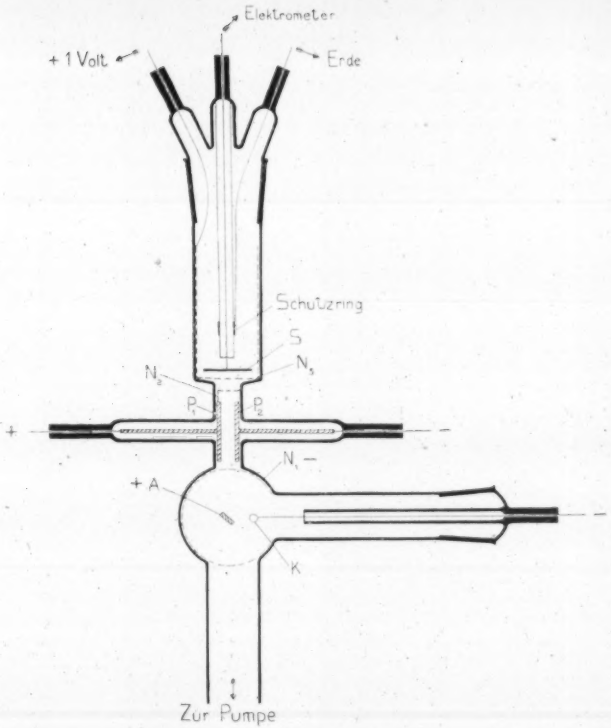


Fig. 1. Versuchsrohr.

welche Wellenlängen von 43,3 Å.-E. bzw. 85,0 Å.-E. entsprechen, dürften mit der K-Strahlung der Kohle und des Bors in Zusammenhang stehen.

Von den oben genannten Beobachtern sind die folgenden Zahlen für dieselben Knickpunkte beobachtet worden, die ich hier zum Vergleich anführe.

	Kohle	Bor
Kurth	289 Volt	
Hughes	215 „	148
Richardson und Bazzoni	286 „	
Eigene Untersuchung	285—290 Volt	145—150

Ich habe, nach dem Erscheinen der Arbeit von Hughes sehr sorgfältig nach einem Knick bei 215 Volt gesucht, ohne daß jemals eine Andeutung eines solchen in den Kurven auftrat. Der Grund dieser Unübereinstimmung ist einstweilen nicht ersichtlich. Besonders die Borkurven sind außerordentlich scharf und wohldefiniert, was unzweifelhaft daher rührt, daß das Bor mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung besonders gut ausgeglüht werden konnte. Die Kohle enthielt dagegen möglicherweise noch geringe Spuren von okkludiertem Gas, welches zu einer Röntgenstrahlung größerer Wellenlänge Anlaß geben würde, die sich auf die gesuchte Strahlung überlagert, daher die viel schwächeren Knicke in den Kohlekurven. Es kann kaum mehr bezweifelt werden, daß die gut übereinstimmenden Werte für Kohle 285—290 Volt und für Bor 145—150 Volt oder in Wellenlängen bzw.

Kohle 42,9 Å.-E. und
Bor 83,6 Å.-E.

die richtigen Werte darstellen. Ob der von Hughes beobachtete Knick auch der Kohle gehört, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Es ist vor der Hand nicht möglich, mit absoluter Sicherheit anzugeben, ob die gesuchten

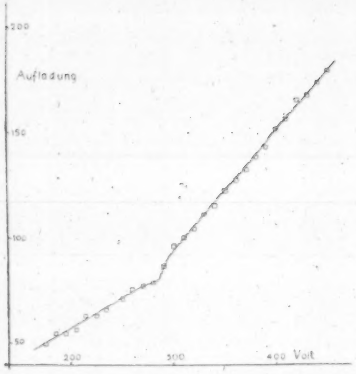


Fig. 2. K-Strahlung von Kohle.

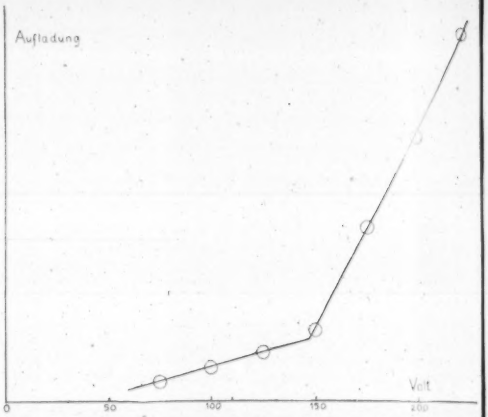


Fig. 3. K-Strahlung von Bor. Nullpunkt der Ordinaten nicht verschoben.

Knicke der K_α-Strahlung oder der K-Absorptionsbandkante entsprechen.

Folgt man aber der jetzt gewöhnlich angenommenen, von Vegard[1]) zuerst angegebenen Vorstellung der Entstehung von den K-Linien, wie sie z. B. von Sommerfeld in seinem Buch dargestellt ist[2]), so müßte man schließen, daß die sogenannte K-Absorptionsgrenze und die K_α-Linie etwa beim Neon zusammenfallen müßten, weil hier die zweiquantige Schale mit der Oberfläche des Atoms identisch wird. Daß dies tatsächlich der Fall zu sein scheint, zeigt ein Blick auf die Fig. 4, wo die Wurzeln aus den Frequenzen der K-Absorptionsgrenzen und der K_α-Linien als Funktion der Kernladung aufgezeichnet sind. Die zwei Kurven treffen sich etwa bei $z = 10$, Neon. Für Elemente leichter als Neon müßte demnach die K-Serie nur aus der α-Linie bestehen und die von uns gefundenen Wellenlängen dürften somit die Wellenlängen der K_α-Linien darstellen. Eine Stütze dieser Auffassung bildet auch die Tatsache, daß die Punkte für Kohle und Sauerstoff ziemlich genau in der Verlängerung der K_α-Emissionskurve liegen[3]) (s. Fig. 4).

In die Fig. 4 wurde noch der von Kurth für Sauerstoff, $z = 8$, bestimmte Wert eingetragen. Die Punkte für He, $z = 2$, Kohle, $z = 6$ und Sauerstoff $z = 8$ liegen genau auf einer geraden Linie. Um so auffallender ist es, daß der Borpunkt $z = 5$ bedeutend weiter nach unten liegt. Eine mögliche Ursache zu dieser Anomalie könnte vielleicht die folgende Überlegung geben.

Bei der Anregung des He-Atoms zur Emission der K_α-Linie müssen wir, um die Analogie mit den folgenden Elementen zu währen, annehmen, daß ein Elektron der inneren 1_1-Schale (nach der Bohrschen Bezeichnungsweise[1]) in eine 2_1-Bahn gebracht wird.

Die K_α-Linie des Heliums wäre daher mit der ersten Linie der Hauptserie identisch, ihre Zündspannung wäre die Resonanzspannung des Heliums. (Das Helium hat bekanntlich zwei nahe beieinander liegende Resonanzspannungen von 20,5 bzw. 21,3 Volt. Welche von diesen gewählt wird, ist für unsere Zwecke belanglos, da die Verhältnisse bei den folgenden Elementen in den Einzelheiten noch unbekannt sind.)

Bei den folgenden Elementen $z = 3, 4, 5$ dürfen wir in derselben Weise annehmen, daß ein inneres Elektron in eine 2_1-Bahn springt und die bei diesen Elementen schon vorhandene 2_1-Schale komplettiert. Beim folgenden Element $z = 6$ kann dies nach Bohr nicht mehr geschehen, weil die 2_1-Schale nicht mehr als 4 Elektronen enthalten kann, das Elektron muß folglich in eine 2_2-Bahn oder in eine höherquantige Bahn springen. Die Energie dieser Bahn wäre nach Analogie mit ähnlichen Fällen größer als die Energie der 2_1-Bahnen, und dadurch wäre die Tatsache zu erklären, daß bei

1) L. Vegard, diese Zeitschr. **20**, 97 u. 121, 1919.
2) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 277. Braunschweig 1922.
3) Hierdurch wird auch die schon früher von Kossel gemachte Extrapolation der K_α-Linien ins Sichtbare gerechtfertigt. Vgl. W. Kossel, Zeitschr. f. Phys. **2**, 470, 1920.

1) N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. **9**, 1ff., 1922.

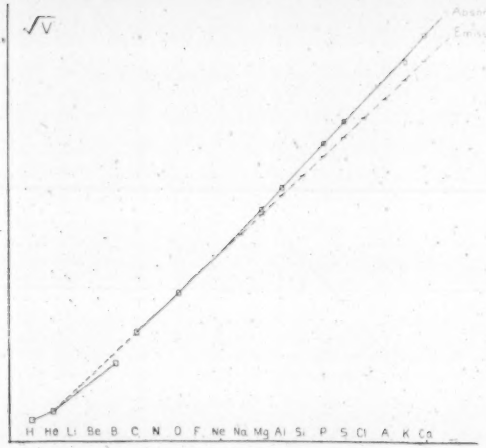


Fig. 4. Abhängigkeit der Zündspannungen von der Ordnungszahl.

den Elementen $z = 6$ usw. relativ mehr Energie zum K-Sprung nötig ist als bei den Elementen $z = 2$ bis 5[1]).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Bestimmung der entsprechenden Wellenlängen bei den Elementen Lithium und Beryllium, und auch bei den zwei höheren Elementen Stickstoff und Fluor theoretisch sehr wichtig ist. Derartige Untersuchungen sind jetzt in Angriff genommen.

1) Anm. b. d. Korrektur. Die Trennung von $K\alpha$-Linie und K-Absorptionsgrenze würde nach dieser Auffassung schon bei $z = 6$, Kohle, eintreten. Die theoretische Entscheidung kann natürlich erst nach Bestimmung der Punkte für $z = 3,4$ getroffen werden. Es ist bemerkenswert, daß die Punkte *He* und *B* auf einer Geraden durch den Nullpunkt liegen, man würde daraus auf eine weitgehende Ähnlichkeit der K-Sprünge bei den Elementen von 2 bis 5 schließen, wenn die Störungen der übrigen zweiquantigen Elektronen vernachlässigt werden dürfen.

Kristiania, 16. Mai 1922. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 29. Mai 1922.)

Über die astronomische Aberration in der Relativitätstheorie.

(Berichtigung zu dieser Zeitschr. **23**, 120, 1922.)

Von A. Kopff.

Herr Prof. M. v. Laue macht mich darauf aufmerksam, daß die Folgerungen, welche in der Notiz „Über eine Möglichkeit der Prüfung des speziellen Relativitätsprinzips auf astronomischem Wege“[1]) aus der dort gegebenen Gleichung (4) gezogen wurden, unzutreffend sind.

Die Gleichung

$$\sin(\alpha' - \alpha) = \frac{v}{c}\sin\alpha\left(1 + \frac{1}{2}\frac{v}{c}\cos\alpha\right) \qquad (4)$$

ist aus der allgemeinen Aberrationsformel der speziellen Relativitätstheorie durch Beschränkung auf Glieder zweiter Ordnung hervorgegangen. Sie enthält lediglich eine Aussage über die Änderung der Richtung eines Lichtstrahles beim Übergang von einem Koordinatensystem zu einem dazu geradlinig und gleichförmig bewegten. Die Geschwindigkeit v bezieht sich auf die relative Bewegung der beiden Systeme, hat also an sich mit der Geschwindigkeit der Lichtquelle in bezug auf den Beobachter nichts zu tun. Dieser Umstand ist bei den bisherigen Darstellungen der relativistischen Aberrationstheorie meist nicht genügend hervorgehoben worden.

Die jährliche Aberration wird durch die Gleichung (4) vollständig dargestellt, wenn wir annehmen, daß die Erde nacheinander in verschiedenen geradlinig und gleichförmig zu einander bewegten Systemen ruht. Da ferner die Sonne sich nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen in unveränderter Richtung gleichförmig bewegt, so hat ein Lichtstrahl von einem unendlich entfernten Stern eine in bezug auf die ruhende Sonne unveränderliche Richtung, und

1) Diese Zeitschr. **23**, 120, 1922.

es hat keinen Sinn, den Begriff der säkularen Aberration in die Relativitätstheorie einzuführen. Die zuerst aus Gleichung (4) gezogenen Schlüsse, insbesondere der Hinweis auf eine mögliche Prüfung der Relativitätstheorie mit Hilfe von Spiralnebeln, sind also hinfällig.

Trotzdem vermögen natürlich in Zukunft bei gesteigerter Beobachtungsgenauigkeit die Aberrationsbeobachtungen eine Entscheidung zwischen Äthertheorie und Relativitätstheorie zu geben. Denn nach der Äthertheorie ist die jährliche Aberration durch die Gleichung (3) der angegebenen Notiz bestimmt, nach der Relativitätstheorie durch die Gleichung (4), wobei die Größe v die Geschwindigkeit der Erde in bezug auf die Sonne bedeutet.

Heidelberg-Königstuhl, Mai 1922.

(Eingegangen 17. Mai 1922.)

BESPRECHUNGEN.

H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 4. Auflage. 8°. IX u. 300 S. Mit 15 Textfig. Berlin, Julius Springer. 1921. M. 48.—.

Das so bekannte, nunmehr in 4. Auflage erschienene Buch von Weyl bedarf für alle diejenigen, welche die Relativitätstheorie eingehender studieren und sich insbesondere mit ihrer mathematischen Seite vertraut machen wollen, kaum noch einer besonderen Empfehlung. Nicht nur die Gedankengänge Einsteins gelangen hier zur Darstellung, sondern auch die Erweiterung, die der Verfasser selbst der Relativitätstheorie gegeben hat und die auf der Forderung der Eichinvarianz der Naturgesetze beruht.

Die Abänderungen gegenüber den früheren Auflagen sind hauptsächlich die beiden folgenden. Für die quadratische Form des Linienelementes (Pythagoreischer Lehrsatz im unendlich kleinen) im Gegensatz zu allgemeineren Linienelementen wird nunmehr eine eingehendere gruppentheoretische Charakterisierung gegeben. Ferner nimmt der Verfasser zum Problem der Materie jetzt einen anderen Standpunkt ein, bei dem die elektrischen Elementarteilchen im Gegensatz zur Mieschen Auffassung als wirkliche Singularitäten des Feldes erscheinen und der auch die Grenzen der Feldphysik erkennen läßt.

W. Pauli jr.

Tagesereignisse.

87. Versammlung (100 Jahr-Versammlung) der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig. Vom 17. bis 23. September 1922 findet in Leipzig die 87. Versammlung (100 Jahr-Versammlung) deutscher Naturforscher und Ärzte statt. Wie in früheren Jahren beabsichtigt die „Physikalische Zeitschrift" auch dieses Jahr die Vorträge und Diskussionen der dort gehaltenen physikalischen Fachvorträge zu bringen. Im Interesse einer schnellen Berichterstattung bitten die Herausgeber und die Schriftleitung die Herren Fachgenossen, welche in Leipzig Vorträge (Sektion Physik) zu halten beabsichtigen, ihre Manuskripte, wenn möglich schon vor der Versammlung, der Redaktion der „Physikalischen Zeitschrift" zusenden zu wollen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. Schönberg für organische Chemie.

Ernannt: Der frühere Professor an der Militärtechnischen Akademie in Berlin Dr. Otto Poppenberg zum Honorarprofessor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, Professor H. R. Moody zum Direktor der Abteilung für Chemie am College in New York (an Stelle von Dr. Baskerville), der Professor der Chemie an Stockholms Högskola Hans v. Euler-Chelpin in gleicher Eigenschaft an der Universität Wien, der Privatdozent für Mathematik und Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. Marcello Pirani zum nichtbeamteten a. o. Professor, der Professor der Chemie an der Universität St. Andrews Robert Robinson zum Professor für organische Chemie an der Universität Manchester.

Berufen: Der o. Professor für Experimentalphysik an der Universität Göttingen Dr. Robert Pohl zum o. Professor für Experimentalphysik an der Universität Würzburg als Nachfolger des vom Lehramt zurückgetretenen Professors Dr. Johannes Stark, der Honorarprofessor an der Universität München und Direktor der bayrischen Landeswetterwarte Dr. A. Schmauß zum o. Professor der Meteorologie und Direktor des preuß. Metereolog. Instituts als Nachfolger von Geheimrat Hellmann.

Neuer Lehrauftrag: An der Universität Kiel Professor Dr. Hermann Jahn für Physik.

Gestorben: Der Großindustrielle und Chemiker Ernest Solvay in Brüssel.

Ehrung: Geheimer Rat Professor Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. phil. h. c. P. Lenard in Heidelberg wurde von der Technischen Hochschule Dresden, Geheimer Reg.-Rat Professor Dr. O. Lummer in Breslau von der Technischen Hochschule Karlsruhe zum Dr. ing. ehrenhalber ernannt.

Gesuche.

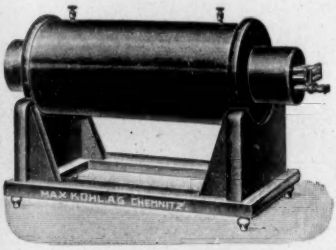
Physiker,

mehrere Jahre Assistent an deutscher Universität gewesen, deutsches Doktordiplom, Russe, gegenwärtig in führender Stellung an russischer Universität, wissenschaftliche und technische Erfahrung, auch auf physiko-chemischem Gebiete, zahlreiche anerkannte Veröffentlichungen vorliegend, sucht Stellung. Angebote unter **S. H. 600** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) Leipzig, Königstraße 2.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Erich Hückel in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz

Volleingezahltes Kapital Mk. 2400000.



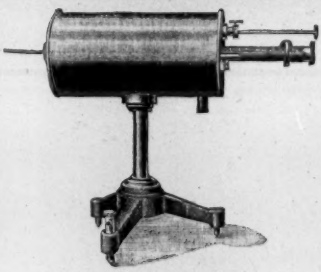
62582. Funkeninduktor mit Sekundärwicklung von geringem Widerstand, für Wehnelt-Unterbrecher, 400 mm Funkenlänge.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Grosse Preise; Turin 1911: 2 Grosse Preise; Dresden 1911: Grosser Preis.



Apparate für luftelektrische und radioaktive Untersuchungen.
Normalbatterie für elektrostatische Messungen.
Kondensatoren, Mikrowage.
Erdbebenregistrierapparate.

Spindler & Hoyer G.m.b.H.
Mechan. u. opt. Werkstätten
Göttingen 3.

S. HIRZEL IN LEIPZIG

Professor
Dr. Hugo Dingler

Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip

Oktav. 77 Seiten. Preis Mark 30.—

Für Ausland: Schweiz Frcs. 3.60

Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Gegründet 1890

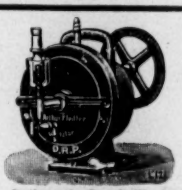
Fabrik physikalischer, chemischer und technischer Apparate

Rotier. Quecksilber-Hochvakuumpumpe System Pfeiffer. D. R. P.

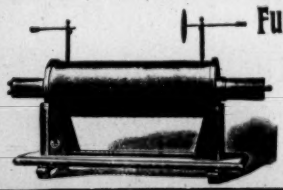
Spezialfabrik für Hochvakuumpumpen

zu wissenschaftlichen und technischen Zwecken

Alle Arten Luftpumpen, Kolben-Ölluftpumpen, rotierende Ölluftpumpen, rotierende Quecksilberluftpumpen für Betrieb und Laboratorium



Rotierende Quecksilber-Hochvakuumpumpe System Gaede. D. R. P.



Funkeninduktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Normaltypen von 6—1000 mm Funkenlänge mit Unterbrechern aller Art

Spezial-Funkeninduktoren für technische und wissenschaftliche Zwecke

Listen kostenlos von Abteilung E verlangen.

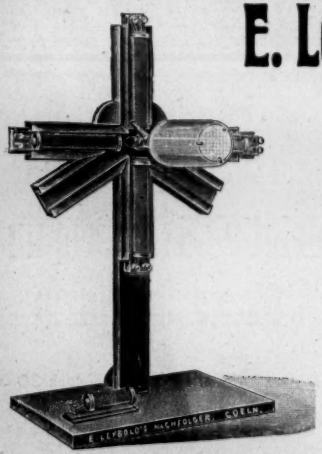
E. Leybold's Nachfolger

Cöln a/Rhein

Fabrik physikalischer Apparate

Zweigniederlassung:

Berlin NW 7, Dorotheenstraße 53



Universalstativ für Braun'sche Röhre nach Simon und Reich.

Projektionsapparate für Diaskopie und Episkopie

Hochvakuumpumpen nach Gaede

Katalog, enthaltend 16000 Nummern, wird Instituten auf Wunsch übersandt.

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.